富锂锰基正极材料化学分析方法

第5部分：氯含量的测定

氯化银比浊法

编制说明

（送审稿）

广东省科学院工业分析检测中心

二O二0年十月

富锂锰基正极材料化学分析方法

第5部分：氯含量的测定

氯化银比浊法

编制说明（送审稿）

一、工作简况

1.1 任务来源

根据工业和信息化部标准计划项目（2018-2030T-YS~2035T-YS）的安排要求，全国有色金属标准化技术委员会于2019年5月28日~30日在新疆乌鲁木齐组织召开了《富锂锰基正极材料化学分析方法》系列标准（共6个部分）的任务落实会，会上确定了各部分的负责起草单位、验证单位及工作进度安排。广东省科学院工业分析检测中心承担《富锂锰基正极材料化学分析方法 第5部分：氯含量的测定 氯化银比浊法》起草任务，国合通用测试评价认证股份公司、北矿检测技术有限公司、广东邦普循环科技有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、江特锂电池材料有限公司、深圳清华大学研究院、国合青岛、广西壮族自治区分析测试研究中心、清远佳致新材料研究院有限公司、天齐锂业股份有限公司、江西理工大学、北京当升材料科技股份有限公司、天津盟固利新材料公司、浙江华友钴业股份有限公司、荆门市格林美股份有限公司、国联汽车动力电池研究院有限责任公司等单位协助起草，项目计划编号：2018-2034T-YS,完成年限2020年。

1.2 主要参加单位和工作组成员及其工作

本文件起草单位有：广东省科学院工业分析检测中心、国合通用测试评价认证股份公司、北矿检测技术有限公司、广东邦普循环科技有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、江特锂电池材料有限公司、深圳清华大学研究院、国合青岛、广西壮族自治区分析测试研究中心、清远佳致新材料研究院有限公司、天齐锂业股份有限公司、江西理工大学、北京当升材料科技股份有限公司、天津盟固利新材料公司、浙江华友钴业股份有限公司、格林美股份有限公司、国联汽车动力电池研究院有限责任公司。

广东省科学院工业分析检测中心负责统一样品的收集和分发，分析方法的实验研究，样品测试结果的收集和处理，标准文本、试验报告和编制说明的撰写。国合通用测试评价认证股份公司、北矿检测技术有限公司、广东邦普循环科技有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、江特锂电池材料有限公司为一验单位，负责对试验报告中的条件实验进行验证，提供精密度和准确度测试数据，并对标准文本提出修改意见。深圳清华大学研究院、国合青岛、广西壮族自治区分析测试研究中心、清远佳致新材料研究院有限公司、天齐锂业股份有限公司、江西理工大学、北京当升材料科技股份有限公司、天津盟固利新材料公司、浙江华友钴业股份有限公司、格林美股份有限公司、国联汽车动力电池研究院有限责任公司为二验单位，负责提供精密度试验数据，并对标准文本提出修改意见。

广东省科学院工业分析检测中心是我国从事金属材料、冶金产品、化工产品、再生资源质量检测、欧盟环保（RoHS）指令的有害物质检测、金属材料综合利用检测与咨询、评价以及分析测试技术研究的专业机构。先后隶属于广州有色金属研究院、广东省工业技术研究院（广州有色金属研究院），2015年12月经广东省机构编制委员会批准成为广东省科学院属下的独立二级事业法人单位。中心拥有电子探针、透射电镜等300余台套仪器设备。实验室面积约4000平方米。中心近十年来获得省部级科技进步奖20项。累计申请专利15件。承担国家、省级各类项目50余项，主持和参与国家、行业标准200余项，发表专著5部，发表论文300余篇。

本文件主要起草人有：

1.3 主要工作过程

广东省科学院工业分析检测中心在接到该标准制订任务后，立即组织骨干人员成立了标准编制组，制定了该标准的研究内容、技术路线、任务分工和进度安排。主要工作过程经历以下阶段：

1.3.1 起草阶段

（1）任务落实：

全国有色金属标准化技术委员会于2019年5月28日~30日在新疆乌鲁木齐组织召开了《富锂锰基正极材料化学分析方法》系列标准（共6个部分）的任务落实会，会上确定了各部分的负责起草单位、验证单位及工作进度安排。广东省科学院工业分析检测中心承担《富锂锰基正极材料化学分析方法 第5部分：氯含量的测定 氯化银比浊法》起草任务，国合通用测试评价认证股份公司、北矿检测技术有限公司、广东邦普循环科技有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、江特锂电池材料有限公司、深圳清华大学研究院、国合青岛、广西壮族自治区分析测试研究中心、清远佳致新材料研究院有限公司、天齐锂业股份有限公司、江西理工大学、北京当升材料科技股份有限公司、天津盟固利新材料公司、浙江华友钴业股份有限公司、格林美股份有限公司、国联汽车动力电池研究院有限责任公司等单位协助起草，会议确定了采用氯化银比浊法测定富锂锰基正极材料中的氯元素，测定范围为0.010%～0.15%，同时确定了样品提供单位、制订计划、时间节点等事项，并形成了任务落实会的会议纪要。

（2）样品收集及试验研究：

2019年6月~11月编制组在国内富锂锰基正极材料研发和生产的企业、机构内广泛征集试验样品，完成3个梯度的统一样品的收集。同时开展了大量试验研究工作，形成了标准讨论稿、试验报告，撰写编制说明。

2019年12月4日~6日全国有色金属标准化技术委员会在广东省深圳市组织召开了行业标准《富锂锰基正极材料化学分析方法》讨论会。来自国合通用测试评价认证股份公司、浙江华友钴业股份有限公司、江西汉尧富锂科技有限公司、北矿检测技术有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、广东邦普循环科技有限公司、天齐锂业股份有限公司等单位的30余位专家对《富锂锰基正极材料化学分析方法 第5部分：氯含量的测定 氯化银比浊法》的标准讨论稿、试验报告进行了仔细、认真的讨论，并提出了修改意见和建议。

（3）试验验证：

2020年1月~7月编制组将修改后标准讨论稿、试验报告连同统一样品寄给14家验证单位，开展验证试验。2020年8月编制组陆续收到14家验证单位发来的验证报告和反馈意见，随即进行汇总、统计和分析，完善标准征求意见稿、试验报告和编制说明。

1.3.2 征求意见阶段

（1）编制组通过发函、在中国有色金属标准质量信息网上公开和会议讨论等形式对《富锂锰基正极材料化学分析方法 第5部分：氯含量的测定 氯化银比浊法》标准征求意见稿进行意见征询。

（2）标准预审：2020年9月22日~24日全国有色金属标准化技术委员会在湖南省长沙市组织召开了行业标准《富锂锰基正极材料化学分析方法》预审会。来自国合通用测试评价认证股份公司、浙江华友钴业股份有限公司、北矿检测技术有限公司、广东邦普循环科技有限公司、天齐锂业股份有限公司、广东省科学院工业分析检测中心等单位的40余位专家对《富锂锰基正极材料化学分析方法第5部分：氯含量的测定 氯化银比浊法》的标准讨论稿、试验报告和编制说明进行了仔细、认真的讨论，并提出了修改意见和建议。

在标准意见征询阶段，编制组面向国内主要的锂离子电池材料生产厂家、用户、科研院所和第三方检测机构广泛征求意见。本编制组共向14家单位发送了《富锂锰基正极材料化学分析方法第5部分：氯含量的测定 氯化银比浊法》的征求意见稿，收到回函的单位数为14个，回函并有建议或意见的单位数为6个，征求意见具有广泛性和代表性，具体详见《标准征求意见稿意见征求汇总处理表》。编制组根据回函的意见和建议对标准征求意见稿进行了修改，并于2020年9月形成了《富锂锰基正极材料化学分析方法 第5部分：氯含量的测定 氯化银比浊法》的送审稿。

二、标准编制原则

2.1 符合性：本文件严格按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》、GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度》的要求进行编制。

2.2 适用性和先进性：依据YS/T 1030-2017《富锂锰基正极材料》产品标准的要求，并结合富锂锰基生产和使用的实际需求，确定测定方法和测定范围，提高了本标准的适用性。通过充分调研，采用操作简便、灵敏度高、精密度和准确好、在行业内普及的分析方法（氯化银比浊法），能很好地满足行业对富锂锰基正极材料的分析测试需求，提高了本标准的可操作性和先进性。

三、确定标准主要内容的依据

本文件是首次制定，并且是在充分调研了富锂锰基正极材料生产和应用的实际情况以及相关标准、文献的基础上完成的。

3.1 测定范围的确定

本标准适用于富锂锰基正极材料中锰含量的测定。本标准的测定范围以国内现行的产品标准YS/T 1030-2017《富锂锰基正极材料》中规定的氯元素的含量范围（≤0.05%）为依据。为了能够充分覆盖产品标准中规定的含量范围，同时考虑到以后新配方富锂锰基正极材料的研发和生产，故本标准的测定范围确定为0.010%～0.15%。

3.2 测定方法的确定

目前国内外测定氯方法主要有氯化银比浊法、离子色谱法、滴定法、离子选择电极法等，离子色谱法和离子选择电极法样品前处理的过程比较繁琐，滴定法主要测高含量氯，测低含量氯误差较大，氯化银比浊法有测定范围广，选择性好，方法快速，准确度高等优点，本标准选择用氯化银比浊法来测定富锂锰基正极材料中氯的含量。

3.3 样品溶解方法的选择

富锂锰基正极材料，通常采用王水可完全溶解，但测定氯离子不能加入盐酸，只能用硝酸溶解，而用单一的硝酸不能将其完全溶解。研究了硝酸加过氧化氢来溶解样品，考察过氧化氢加入量对样品溶解的影响。试验结果表明：硝酸（1+1）加入量为10mL，过氧化氢加入量为1.0mL以上时样品均能完全溶解，本方法选择过氧化氢加入量为1.0mL，过量的过氧化氢通过适当加热分解去除。

硝酸用量试验结果表明：当过氧化氢加入量为1.0mL，硝酸（1+1）为5 mL以上时样品均能完全溶解。为了确保试液有足够的酸度避免亚硫酸根、碳酸根、碳酸氢根等阴离子的干扰，本方法选择加入硝酸（1+1）10mL和过氧化氢1.0mL来溶解样品。

经过一验单位国合通用测试评价认证股份公司、北矿检测技术有限公司、广东邦普循环科技有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、江特锂电池材料有限公司试验验证，得到的结论与起草单位基本一致。

3.4 测定波长的选择

按试验方法，其他条件不变，分别移取 2 mL、4 mL标准工作溶液（20ug/mL）于 50 mL容量瓶中，在360 nm～400 nm处测定吸光度。

表1 波长的选择

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 波长λ（nm） | | 360 | 365 | 370 | 375 | 380 | 385 | 390 | 395 | 400 |
| 吸光度  A | 0.8 ug/mL | 不稳定 | 不稳定 | 0.103 | 0.098 | 0.096 | 0.093 | 0.092 | 0.090 | 0.087 |
| 1.6 ug/mL | 不稳定 | 不稳定 | 0.204 | 0.197 | 0.191 | 0.187 | 0.184 | 0.182 | 0.176 |

试验结果表明，随着波长的增加，吸光度逐渐降低，当测定波长低于370nm时，吸光度不稳定，本分方法选择波长370nm处测定吸光度。

经过一验单位国合通用测试评价认证股份公司、北矿检测技术有限公司、广东邦普循环科技有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、江特锂电池材料有限公司试验验证，得到的结论与起草单位基本一致。

3.5 酸度对测定的影响

按试验方法，其他条件不变，分别移取 2 mL、4 mL标准工作溶液（20ug/mL）于 50 mL容量瓶中，加入硝酸（1+1）2 mL～10 mL，考察硝酸加入量对测定的影响。

表2 硝酸加入量的选择

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 硝酸加入体积（mL） | | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
| 吸光度  A | 0.8 ug/mL | 0.102 | 0.103 | 0.101 | 0.102 | 0.103 |
| 1.6 ug/mL | 0.204 | 0.204 | 0.205 | 0.203 | 0.205 |

试验结果表明，加入硝酸（1+1） 2 mL～10 mL时吸光度基本不变，酸度对测定影响不大，测定时为了使样品与标液酸度保持一致，标液选择加入4 mL硝酸（1+1）。

经过一验单位国合通用测试评价认证股份公司、北矿检测技术有限公司、广东邦普循环科技有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、江特锂电池材料有限公司试验验证，得到的结论与起草单位基本一致。

3.6 硝酸银加入量的选择

按试验方法，其他条件不变，分别移取 2 mL、4 mL标准工作溶液（20ug/mL）于 50 mL容量瓶中，加入4 mL硝酸（1+1），加入硝酸银溶液（17 g/L）1 mL～5 mL，考察硝酸银加入量对测定的影响。

表3 硝酸银加入量的选择

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 硝酸银加入体积（mL） | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 吸光度  A | 0.8 ug/mL | 0.103 | 0.103 | 0.102 | 0.102 | 0.103 |
| 1.6 ug/mL | 0.203 | 0.204 | 0.203 | 0.203 | 0.205 |

试验结果表明，加入1 mL～5 mL硝酸银溶液（17 g/L），吸光度基本不变。为确保分析不同样品时氯离子能完全沉淀，硝酸银要适当过量，本方法选择加入2 mL硝酸酸银溶液（17 g/L）。

经过一验单位国合通用测试评价认证股份公司、北矿检测技术有限公司、广东邦普循环科技有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、江特锂电池材料有限公司试验验证，得到的结论与起草单位基本一致。

3.7 稳定剂的选择

氯化银悬浊液不稳定，随着时间的变化会慢慢形成沉淀，导致试液浊度逐渐降低，所以需加入稳定剂使氯化银形成相对稳定的胶体。常用的稳定剂有丙三醇和丙酮等，本方法选择毒性较小的丙三醇做为稳定剂。由于纯的丙三醇粘度大，不易移取，本法选择（1+1）的丙三醇。

按试验方法，其他条件不变，分别移取 2 mL、4 mL标准工作溶液（20ug/mL）于 50 mL容量瓶中，考察丙三醇（1+1）加入量对测定的影响。

表4 丙三醇加入量的选择

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 丙三醇（1+1）体积（mL） | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 吸光度  A | 0.8 ug/mL | 0.102 | 0.101 | 0.102 | 0.101 | 0.102 |
| 1.6 ug/mL | 0.202 | 0.203 | 0.203 | 0.202 | 0.204 |

试验结果表明，加入1 mL～5 mL丙三醇（1+1），溶液吸光度稳定。本法选择加入2 mL丙三醇（1+1）。

经过一验单位国合通用测试评价认证股份公司、北矿检测技术有限公司、广东邦普循环科技有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、江特锂电池材料有限公司试验验证，得到的结论与起草单位基本一致。

3.8 稳定时间的选择

分别移取 2 mL、4 mL标准工作溶液（20ug/mL）于 50 mL容量瓶中，按试验方法操作，其他条件不变，考察稳定时间对测定的影响。

表5 稳定时间的选择

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 稳定时间（min） | | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 40 | 50 | 60 |
| 吸光度  A | 0.8 ug/mL | 0.102 | 0.101 | 0.102 | 0.101 | 0.102 | 0.101 | 0.100 | 0.099 | 0.097 |
| 1.6 ug/mL | 0.202 | 0.203 | 0.203 | 0.202 | 0.204 | 0.202 | 0.200 | 0.196 | 0.194 |

试验结果表明，试液在5min～30min吸光度较为稳定，30 min后吸光度逐渐下降。所以本法选择 5min～30 min内完成测定。

经过一验单位国合通用测试评价认证股份公司、北矿检测技术有限公司、广东邦普循环科技有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、江特锂电池材料有限公司试验验证，得到的结论与起草单位基本一致。

3.9 共存元素干扰的消除

富锂锰基正极材料中的主要存在元素为Mn、Co、Ni、Li及少量的Cu、Fe、Zn、Al、Ca、Mg、Si、K、Na等元素。各元素可能存在的最大量为：Mn60%、Co20%、Ni20%、Li12%、Cu0.10%、Fe0.10%、Zn0.10%、Al0.10%、Ca0.10%、Mg0.10%、Si0.10%、K0.10%、Na0.10%。少量酸不溶物，过滤除去，不干扰测定。Li及少量的Zn、Al、Ca、Mg、Si、K、Na在溶液中透明无色，也不与硝酸银反应生成沉淀，所以不考虑其干扰。而Mn60%、Co20%、Ni20%、Cu0.10%、Fe0.10%离子在溶液中有颜色，干扰测定。本方法采用一份不加硝酸银的试液做参比来消除试液基体的干扰。

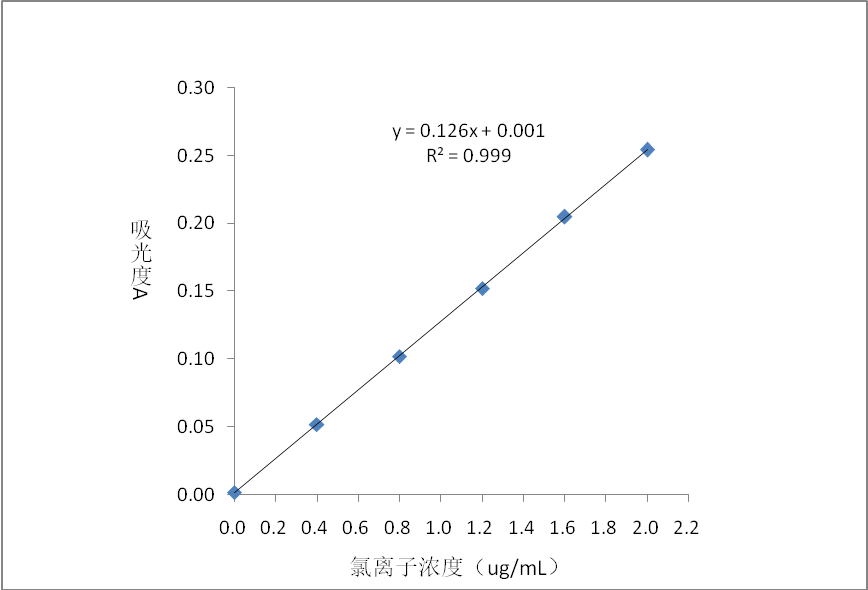
经过一验单位国合通用测试评价认证股份公司、北矿检测技术有限公司、广东邦普循环科技有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、江特锂电池材料有限公司试验验证，得到的结论与起草单位基本一致。

3.10 工作曲线的绘制

分别移取0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL氯标准溶液（20ug/mL）于一组50 mL容量瓶中，按试验方法操作，绘制标准工作曲线。

表6 工作曲线

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 浓度（ug/mL） | 0 | 0.4 | 0.8 | 1.2 | 1.6 | 2.0 |
| 吸光度(A) | 0.002 | 0.052 | 0.102 | 0.152 | 0.205 | 0.254 |



试验表明，氯离子浓度在0～2μg/mL范围内工作曲线线性良好，线性方程y=0.126x+0.001,相关系数R=0.999,满足分析要求。

经过一验单位国合通用测试评价认证股份公司、北矿检测技术有限公司、广东邦普循环科技有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、江特锂电池材料有限公司试验验证，得到的结论与起草单位基本一致。

3.11 加标回收率

通过计算加标回收率来验证方法的准确度。在富锂锰基正极材料样品中加入不同量的氯，按试验方法进行回收率实验，测定结果见表7。

表7 加标回收实验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 样品质量（g） | 本底值（ug） | 加入量（ug） | 测得量（ug） | 回收率（%） |
| Cl-1# | 0.5025 | 255 | 150 | 403 | 98.7 |
| 0.5077 | 257 | 250 | 510 | 101.2 |
| Cl-2# | 0.2613 | 208 | 100 | 307 | 99.0 |
| 0.2584 | 206 | 200 | 408 | 101.0 |
| Cl-3# | 0.2553 | 322 | 200 | 525 | 101.5 |
| 0.2638 | 332 | 300 | 634 | 100.6 |

由试验结果可知本方法加标回收率在98.7%～101.5%之间，能够满足富锂锰基正极材料中氯的测定要求。

3.12 方法精密度

3.12.1 起草单位的精密度试验

按照试验方法，对收集到的三个氯含量不同的富锂锰基正极材料样品进行11次测定，结果见表8。

表8 精密度试验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定结果（%） | 平均值（%） | RSD(%) |
| Cl-1# | 0.0490 0.0506 0.0514 0.0513 0.0506 0.0514 0.0507 0.0513 0.0512 0.0498 0.0509 | 0.051 | 1.49 |
| Cl-2# | 0.0794 0.0833 0.0782 0.0785 0.0794 0.0798 0.0800 0.0802 0.0796 0.0794 0.0789 | 0.080 | 1.68 |
| Cl-3# | 0.130 0.126 0.120 0.118 0.123 0.120 0.125 0.128 0.131 0.132 0.129 | 0.13 | 3.86 |

由试验结果可知，本方法测定富锂锰基正极材料中0.010%～0.15%含量氯的RSD在1.49%～3.86%之间，满足富锂锰基正极材料中氯的测定。

3.12.2 验证单位的精密度试验

为了考察本方法的重复性和再现性，在国内选择14家实验室，按照起草单位制定的实验方案进行了协同试验，并对3种富锂锰基正极材料样品分别独立测定7次~11次，测定结果见表9所示。

表9各实验室精密度数据

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 验证  单位 | 样品  编号 | 测定结果%  （n=11） | 平均值  % | 相对标准  偏差% |
| 国合通用测试评价认证股份公司 | Cl-1# | 0.0491 0.0502 0.0495 0.0492 0.0504 0.0514 0.0491 0.0511 0.0509 0.0493 0.0509 | 0.050 | 1.77 |
| Cl-2# | 0.0821 0.0809 0.0816 0.0805 0.0817 0.0804 0.0790 0.0806 0.0804 0.0805 0.0798 | 0.081 | 1.13 |
| Cl-3# | 0.109 0.112 0.116 0.115 0.113 0.114 0.111 0.112 0.112 0.114 0.110 | 0.11 | 1.88 |
| 北矿检测技术有限公司 | Cl-1# | 0.0485 0.0478 0.0466 0.0501 0.0481 0.0475 0.0471 0.0458 0.0484 0.0497 0.0463 | 0.048 | 2.81 |
| Cl-2# | 0.0756 0.0795 0.0788 0.0747 0.0765 0.0770 0.0774 0.0784 0.0791 0.0767 0.0754 | 0.077 | 2.08 |
| Cl-3# | 0.117 0.123 0.120 0.114 0.119 0.121 0.116 0.124 0.118 0.116 0.120 | 0.12 | 2.59 |
| 广东邦普循环科技有限公司 | Cl-1# | 0.0460 0.0463 0.0472 0.0456 0.0459 0.0443 0.0447 0.0469 0.0489 0.0441 0.0448 | 0.046 | 3.11 |
| Cl-2# | 0.0792 0.0730 0.0736 0.0740 0.0801 0.0746 0.0721 0.0778 0.0729 0.0757 0.0776 | 0.076 | 3.64 |
| Cl-3# | 0.119 0.117 0.121 0.124 0.123 0.110 0.119 0.123 0.114 0.115 0.111 | 0.12 | 4.12 |
| 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 | Cl-1# | 0.049 0.050 0.048 0.047 0.046 0.049 0.48 0.049 0.051 0.050 0.048 | 0.049 | 2.95 |
| Cl-2# | 0.080 0.083 0.078 0.076 0.076 0.078 0.077 0.080 0.082 0.079 0.078 | 0.079 | 2.88 |
| Cl-3# | 0.12 0.13 0.12 0.12 0.13 0.12 0.12 0.12 0.13 0.13 0.12 | 0.12 | 4.08 |
| 深圳清华大学研究院 | Cl-1# | 0.0492 0.0508 0.0498 0.0510 0.0530 0.0489 0.0510 0.0521 0.0501 0.0512 0.0536 | 0.051 | 2.91 |
| Cl-2# | 0.0790 0.0751 0.0799 0.0793 0.0781 0.0758 0.0761 0.0773 0.0781 0.0806 0.0810 | 0.078 | 2.52 |
| Cl-3# | 0.1253 0.1219 0.1240 0.1190 0.1290 0.1245 0.1261 0.1182 0.1190 0.1233 0.1248 | 0.13 | 2.73 |
| 江西汉尧富锂科技有限公司 | Cl-1# | 0.0509 0.0513 0.0529 0.0520 0.0514 0.0505 0.0530 0.0523 0.0530 | 0.052 | 1.82 |
| Cl-2# | 0.0821 0.0801 0.0813 0.0792 0.0795 0.0825 0.0822 0.0798 0.0815 | 0.081 | 1.57 |
| Cl-3# | 0.133 0.126 0.123 0.120 0.124 0.124 0.131 0.126 0.130 | 0.13 | 2.62 |
| 国合通用（青岛）测试评价有限公司 | Cl-1# | 0.0508 0.0513 0.0505 0.0499 0.0503 0.0511 0.0504 0.0486 0.0500 0.0496 0.0509 | 0.050 | 1.53 |
| Cl-2# | 0.0799 0.0768 0.0793 0.0797 0.0777 0.0770 0.0803 0.0816 0.0787 0.0788 0.0806 | 0.079 | 1.90 |
| Cl-3# | 0.125 0.119 0.121 0.122 0.118 0.127 0.119 0.123 0.122 0.124 0.121 | 0.12 | 2.21 |
| 江西理工大学 | Cl-1# | 0.0521 0.0532 0.0528 0.0529 0.0535 0.0520 0.0542 0.0523 0.0531 | 0.053 | 1.34 |
| Cl-2# | 0.0832 0.0843 0.0833 0.0832 0.0840 0.0841 0.0826 0.0823 0.0821 | 0.083 | 0.95 |
| Cl-3# | 0.132 0.133 0.133 0.133 0.129 0.129 0.133 0.132 0.132 | 0.13 | 0.91 |
| 广西分析测试研究中心 | Cl-1# | 0.0508 0.0524 0.0534 0.0542 0.0498 0.0514 0.0517 0.0501 0.0497 0.0523 0.0545 | 0.052 | 3.28 |
| Cl-2# | 0.0795 0.0779 0.0778 0.0793 0.0761 0.0777 0.0775 0.0827 0.0817 0.0781 0.0797 | 0.079 | 2.45 |
| Cl-3# | 0.139 0.133 0.137 0.129 0.133 0.125 0.128 0.134 0.129 0.126 0.128 | 0.13 | 2.90 |
| 清远佳致新材料研究院有限公司 | Cl-1# | 0.0507 0.0507 0.0523 0.0515 0.0507 0.0499 0.0514 0.0522 0.0499 | 0.051 | 1.76 |
| Cl-2# | 0.0815 0.0831 0.0823 0.0808 0.0824 0.0800 0.0825 0.0793 0.0809 | 0.081 | 1.55 |
| Cl-3# | 0.122 0.125 0.125 0.129 0.127 0.127 0.127 0.126 0.125 | 0.13 | 1.58 |
| 天齐锂业股份有限公司 | Cl-1# | 0.0511 0.0518 0.0494 0.0521 0.0493 0.0494 0.0502 0.0499 0.0495 | 0.050 | 2.17 |
| Cl-2# | 0.0783 0.0808 0.0785 0.0803 0.0794 0.0786 0.0806 0.0793 0.0779 | 0.079 | 1.34 |
| Cl-3# | 0.127 0.124 0.122 0.129 0.126 0.124 0.123 0.124 0.127 | 0.12 | 1.81 |
| 北京当升材料科技股份有限公司 | Cl-1# | 0.0518 0.0482 0.0496 0.0507 0.0504 0.0500 0.0500 0.0511 0.0496 0.0500 0.0511 | 0.050 | 1.86 |
| Cl-2# | 0.0800 0.0810 0.0771 0.0803 0.0800 0.0807 0.0778 0.0785 0.0778 0.0817 0.0775 | 0.079 | 2.03 |
| Cl-3# | 0.126 0.124 0.122 0.128 0.135 0.126 0.123 0.121 0.131 0.131 0.126 | 0.13 | 3.38 |
| 荆门市格林美新材料有限公司 | Cl-1# | 0.0501 0.0513 0.0511 0.0503 0.0511 0.0508 0.0515 | 0.051 | 1.02 |
| Cl-2# | 0.0798 0.0789 0.0801 0.0815 0.0799 0.0816 0.0815 | 0.080 | 1.32 |
| Cl-3# | 0.131 0.129 0.135 0.126 0.125 0.129 0.128 | 0.13 | 2.57 |
| 国联汽车动力电池研究院有限责任公司 | Cl-1# | 0.0514 0.0493 0.0479 0.0486 0.0493 0.0493 0.0486 0.0515 0.0507 0.0515 0.0493 | 0.050 | 2.21 |
| Cl-2# | 0.0814 0.0843 0.0786 0.0786 0.0829 0.0843 0.0829 0.0828 0.0828 0.0815 0.0829 | 0.082 | 1.83 |
| Cl-3# | 0.120 0.131 0.130 0.124 0.127 0.130 0.131 0.129 0.127 0.123 0.126 | 0.13 | 2.20 |

3.13 重复性和再现性

在完成相关条件试验后，各参编单位按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》中关于精密度的要求，对3个水平富锂锰基正极材料样品中氯元素的含量进行了测定，在汇总数据后，广东省科学院工业分析检测中心按照GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度》的要求对15家参编单位的试验数据进行统计计算，并结合线性内插或外延法，计算出不同含量梯度的重复性限和再现性限。

3.13.1 各参与单位实验数据平均值统计

表10 各参与单位实验数据平均值统计

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号单位编号 | Cl-1# | Cl-2# | Cl-3# |
| 1 | 0.051 | 0.080 | 0.13 |
| 2 | 0.050 | 0.081 | 0.11 |
| 3 | 0.048 | 0.077 | 0.12 |
| 4 | 0.046 | 0.076 | 0.12 |
| 5 | 0.049 | 0.079 | 0.12 |
| 6 | 0.051 | 0.078 | 0.13 |
| 7 | 0.052 | 0.081 | 0.13 |
| 8 | 0.050 | 0.079 | 0.12 |
| 9 | 0.053 | 0.083 | 0.13 |
| 10 | 0.052 | 0.079 | 0.13 |
| 11 | 0.051 | 0.081 | 0.13 |
| 12 | 0.050 | 0.079 | 0.12 |
| 13 | 0.050 | 0.079 | 0.13 |
| 14 | 0.051 | 0.080 | 0.13 |
| 15 | 0.050 | 0.082 | 0.13 |
| 总平均值/% | 0.050 | 0.080 | 0.12 |

3.13.2 方法重复性限

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表2给出的平均值范围内，两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（*r*），超过重复性限（*r*）的情况不超过5%，重复性限（*r*）按表2数据采用线性内插法或外延法求得：

表11 重复性限

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *WCl*/ % |  |  |  |
| *r* / % |  |  |  |

3.13.3 方法再现性限

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表3给出的平均值范围内，两个测试结果的绝对差值不超过再现性限（*R*），超过再现性限（*R*）的情况不超过5%，再现性限（*R*）按表3数据采用线性内插法或外延法求得：

表12 再现性限

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *WCl* / % |  |  |  |
| *R* / % |  |  |  |

1. 标准中涉及的专利情况

本文件不涉及专利问题。

1. 标准预期达到的社会效益等情况

5.1 标准编写的目的和意义

富锂锰基正极材料是一种具有广泛应用前景的锂离子电池正极材料，它具有能量密度高、材料来源丰富、生产成本低、环境友好等诸多优点，其放电比容量达250 mAh/g以上，几乎是目前已商业化正极材料实际容量的两倍左右，它的理论能量密度可达到900Wh/kg，远高于磷酸铁锂（580Wh/kg）和镍钴锰酸锂（750Wh/kg）。因此，富锂锰基正极材料被视为是下一代锂动力电池的理想之选。在2016年12月工信部发布的《新材料产业发展指南》中明确提到要“提升镍钴锰酸锂/镍钴铝酸锂、富锂锰基材料和硅碳复合负极材料安全性、性能一致性与循环寿命，开展高容量储氢材料、质子交换膜燃料电池及防护材料研究，实现先进电池材料合理配套”。因此，开发高性能的富锂锰基正极材料对于节能与新能源汽车领域的发展具有十分重要的意义。

与传统正极材料一样，富锂锰基正极材料的电化学性能与其化学成分的组成和结构有着密切关系。其中Ni、Co、Mn、Li是富锂锰基正极材料的主要成分，彼此之间的元素比例和价态决定了正极材料的晶体结构，从而最终决定了锂电池的电化学性能。Al、Fe、K、Na、Si、氯等元素属于富锂锰基正极材料的杂质元素。杂质元素会在锂电池中会产生自放电现象，容易引起电池升温甚至着火爆炸，严重降低锂电池的性能和寿命，因此，在锂电池生产过程中需严格控制杂质元素的含量。由此可见，作为富锂锰基正极材料开发和应用领域的一个重要支撑部分，研究并建立一套富锂锰基正极材料化学成分的分析方法及标准，对于控制富锂锰基正极材料质量，提高锂电池的性能和寿命具有十分重要的意义。

产品标准YS/T 1030-2017《富锂锰基正极材料》已于2018年1月1日正式发布实施，标准中规定了富锂锰基正极材料中氯元素含量（质量分数）范围为≤0.05%。然而目前国内针对富锂锰基正极材料中氯含量的测定还没有配套相应的化学分析方法标准。为了使产品标准更具有可操作性，满足行业对富锂锰基正极材料研发、生产和检测的需求，十分有必要制订包括氯元素在内的分析方法标准，以在行业内形成统一的测试评价方法，增加检测结果的可靠性和可比性。氯化银比浊法有测定范围广，选择性好，方法快速，准确度高等优点，本标准选择用氯化银比浊法来测定富锂锰基正极材料中氯的含量。

5.2 标准预期的作用和效益

本文件充分考虑了目前国内富锂锰基正极材料生产、研发、应用和检测的实际技术水平。本文件颁布执行后，将在国内形成对富锂锰基正极材料化学成分的统一的分析测试标准，对于增加各机构检测数据之间的可靠性和可比性，助力我国锂离子电池产业的发展发挥着十分重要的作用。

1. 采用国际标准和国外先进标准的情况

本文件为我国首次制定。经查询，本文件与国内外现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。

1. 与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准协调配套情况

本文件与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。标准涉及内容全面、条款详细、在编制过程中吸纳了国内相关先进技术，能够与现行产品标准YS/T 1030-2017《富锂锰基正极材料》配套使用，整体达到国内先进水平。

1. 重大分歧意见的处理经过和依据

无。

1. 标准作为强制性或推荐性标准的建议

建议本标准为推荐性行业标准，供相关组织参考采用。

1. 贯彻标准的要求和措施建议

建议向富锂锰基正极材料研发、生产、销售、检测的相关企业和单位积极贯彻本标准的内容。

1. 废止现行有关标准的建议

无。

1. 其他应予说明的事项

无。

《富锂锰基正极材料化学分析方法

第5部分：氯含量的测定

氯化银比浊法》编制组

标准征求意见汇总处理表

标准项目名称：《富锂锰基正极材料化学分析方法 第5部分：氯含量的测定 氯化银比浊法》

承办人：陈晓东 电 话：020-61086263 共 2 页 第 1 页

标准项目负责起草单位：广东省科学院工业分析检测中心 2020年10月20日 填写

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
| 1 | 4 | 将“试料用硝酸、双氧水溶解，加入硝酸银形成悬浊液，于370nm处测定吸光度，扣除试料空白，从工作曲线上查得氯的质量浓度。”改为“试料用硝酸、双氧水溶解。在硝酸介质中，氯离子与硝酸银生成氯化银悬浊液，以丙三醇为稳定剂，于分光光度计波长370nm处测定吸光度。” | 有色金属技术经济研究院 | 采纳 |  |
| 2 | 5.1 | 将“氯化钠（工作基准试剂）”改为“氯化钠（基准试剂）” | 湖南彬彬能源股份有限公司 | 采纳 |  |
| 3 | 6 | 将“6.1 分光光度计。6.2 水浴锅。6.3 天平。6.4 恒温干燥器。”改为“分光光度计” | 宁夏东方钽业股份有限公司 | 采纳 |  |
| 4 | 8.4.1 | 将“按表1称取试料，精确至0.0001 g，将试料置于150 mL烧杯中”改为“将试料（8.1）置于150 mL烧杯中” | 青岛盛瀚色谱技术有限公司 | 采纳 |  |
| 5 | 8.4.1 | 将“在100℃水浴中加热至试料完全溶解”改为“低温加热至试料溶解完全” | 西安汉唐分析检测有限公司 | 采纳 |  |
| 6 | 8.4.5 | 去掉“用移液管” | 承德天大钒业有限责任公司 | 采纳 |  |
| 7 | — | 回函同意，无意见 | 商洛天野高新材料有限公司 |  |  |
| 8 | — | 回函同意，无意见 | 湖南长远锂科有限公司 |  |  |
| 9 | — | 回函同意，无意见 | 宝鸡钛业股份有限公司 |  |  |
| 10 | — | 回函同意，无意见 | 广东广晟稀有金属光电新材料有限公司 |  |  |

标准征求意见汇总处理表

标准项目名称：《富锂锰基正极材料化学分析方法 第5部分：氯含量的测定 氯化银比浊法》

承办人：陈晓东 电 话：020-61086263 共 2 页 第 2 页

标准项目负责起草单位：广东省科学院工业分析检测中心 2020年10月20日 填写

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
| 11 | — | 回函同意，无意见 | 国标（北京）检验认证有限公司 |  |  |
| 12 | — | 回函同意，无意见 | 国家钨与稀土产品质量监督检验中心 |  |  |
| 13 | — | 回函同意，无意见 | 国核锆铪理化检测有限公司 |  |  |
| 14 | — | 回函同意，无意见 | 江西晶安高科技股份有限公司 |  |  |
| 15 | — | 回函同意，无意见 | 昆明冶金研究院 |  |  |
| 11 | — | 回函同意，无意见 | 国标（北京）检验认证有限公司 |  |  |
| 12 | — | 回函同意，无意见 | 国家钨与稀土产品质量监督检验中心 |  |  |
| 13 | — | 回函同意，无意见 | 国核锆铪理化检测有限公司 |  |  |
| 14 | — | 回函同意，无意见 | 江西晶安高科技股份有限公司 |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |

说明（1）发送《征求意见稿》的单位数：14 个；

（2）收到《征求意见稿》后，回函的单位数：14个；

（3）收到《征求意见稿》后，回函并有建议或意见的单位数：6个；

（4）没有回函的单位数：0个。